

JAPANESE PATENT OFFICE  
KOKAI PATENT NO. HEI 2[1990]-36234

Int. Cl. <sup>5</sup>	ID Codes	Sequence Nos. for Office Use
C 08 G 77/04	NUA	6609-4J
77/06	NUB	6609-4J
77/04	NUK	6609-4J

Application No. : Sho 63[1988]-187449

Application Date : July 27, 1988

Publication Date : February 6, 1990

No. of Inventions: 3 (total of 11 pages in Japanese original)

Examination Request: Not requested

TITLE: SILICONE RESIN COMPOSITION AND ITS MANUFACTURING METHOD

(Silicon jushi soseibutsu oyobi sono seizohoho)

Inventor(s) and address(es): Shiro Itsuaki  
c/o Shinetsu Kagaku Kogyo KK  
Silicon Electronic Material  
Technology Research Lab.  
13-1, 2-chome, Isobe,  
Yasunaka-shi, Gunma-ken

Shigeru Mori  
same as the above

Applicant(s) and address(es): Shinetsu Kagaku Kogyo K.K.,  
6-1, 2-chome, Otemachi,  
Chiyoda-ku, Tokyo

Agent(s): Ryoichi Yamamoto, patent attorney  
includes one other,

Amendments: There are no amendments to this patent.

TITLE OF THE INVENTION: Silicone resin composition and its manufacturing method,

# CLAIMS

1. A silicone resin composition is characterized by the fact that it is consisted of the following units:

1) siloxane unit shown with a general formula  $R^1_a SiO_{4-a/2}$  ( $R^1$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same type or different type; and a shows 2.6 to 3.0 positive number), and

2) siloxane unit shown with a general formula  $SiO_2$  and

3) siloxane unit shown with a general formula  $R^2_b SiO_{4-b/2}$  ( $R^2$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same type or different type in which group, more than 30 mol % has more than 2 carbon atoms; and b shows 0.95 to 1.05 positive number).

2. A manufacturing method of silicone resin composition of claim 1 is characterized by the fact that the following organo alkoxy silane and/or that hydrolyzed condensate are mixed and is subjected to a co-hydrolysis and polycondensation reaction:

1) organosiloxane shown with a general formula  $R^1_a Si(OR^3)_{4-a}$  ( $R^1$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same or different type, and  $R^3$  shows hydrogen atom or alkyl group with 1 to 5 carbon atoms; and a shows 2.6 to 3.6 positive number), or organosiloxane and/or organosiloxane shown with a general formula  $(R^1_a Si)_2 O_{4-a}$  ( $R^1$  and a refers to the same terms as explained above).

2) alkyl silicate shown with a general formula  $Si(OR^4)$  ( $R^4$  shows alkyl group with 1 to 5 carbon atoms) and/or its partially hydrolyzed condensate, and

3) organo alkoxy silane shown with a general formula  $R^2_b Si(OR^4)_{4-b}$  ( $R^2$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same or difference type in which group, more than 30 mol % has more than 2 carbon atoms) and/or its hydrolyzed condensate,

3. The manufacturing method of silicone resin composition of claim 2 is carried out by co-hydrolysis and polycondensation reaction after hydrolyzing a mixture of the first component through third component by adding inorganic acid and water; and it is polycondensated in the presence of alkali catalyst, and then is polycondensated in the presence of acid catalyst again; or after polycondensating in the presence of acid catalyst, it is polycondensated in the presence of alkali catalyst.

## DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

## [Field of industrial application]

This invention pertains to a silicone resin composition; and in particular, it pertains to the silicone resin composition and its manufacturing method of which composition is comprised of MTQ units [monofunctional organosiloxane (M unit), trifunctional siloxane unit (T unit), and quaternary functional siloxane unit (Q unit)] which is useful as a pressure-sensitive adhesive agent of silicone group and reinforcing agent of silicone rubber due to an excellent miscibility with organo polysiloxane comprised of difunctional siloxane unit (D unit).

## [Prior art]

Various type of organosiloxane resins are generally known; and for instance, a copolymer comprised of monofunctional siloxane unit (this will be hereafter abbreviated as M unit) and quaternary functional siloxane unit (this will be hereafter abbreviated as Q unit) is referred to as a MQ resin; and this is used as a raw material of silicone pressure sensitive adhesive agent, or as strength reinforcing agent for silicone rubber which requires a transparent feature, in particular, silicone rubber that is curable at regular temperature (this will be hereafter abbreviated as RTV); and a copolymer prepared by further inducing difunctional siloxane unit (this will be hereafter abbreviated as D unit) to said MQ is referred to as a MDQ resin; and this also is known for its good effect similar to that of the MQ resin.

However, a MTQ resin prepared by inducing trifunctional siloxane unit (this will be hereafter abbreviated as T unit) to said MQ resin is known for its difficult manufacturing because siloxane with T unit is easy to gel particularly during hydrolysis, and the obtained product may contain gelled substance, or may show a very poor yield; and in addition, this MTQ resin shows a poor miscibility with counter material showing poor pressure-sensitive adhesive force when is used as a pressure-sensitive adhesive agent; and furthermore, it hardly shows any effect of reinforcement as a reinforcing agent of silicone rubber; and therefore, this has not yet been utilized in an industrial scale.

[Construction of this invention]

This invention pertains to the MTQ resin which solves above-explained inconveniences ;and it pertains to the manufacturing method of silicone resin composition characterized to mix following silicone resin compositions, organo alkoxy silane and/or its hydrolyzed condensate to subject to a co-hydrolysis and polycondensation reaction: silicone resin composition characterized by the fact that is consisted of 1) siloxane unit shown with a general formula  $R^1_a SiO_{4-a/2}$  ( $R^1$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same or different type , and a shows 2.6 to 3.0 positive number), and 2) siloxane unit shown with a general formula  $SiO_2$ , and 3) siloxane unit shown with a general formula  $R^2_b SiO_{4-b/2}$  ( $R^2$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same or different type in which group, more than 30 mol % has more than 2 carbon atoms; and b shows 0.95 to 1.05 positive number); and organo alkoxy silane and/or that hydrolyzed condensate shown with 1) organo hydroxysilane shown with a general formula  $R^1_a Si(OR^3)_{4-a}$  ( $R^1$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same or different type , and  $R^2$  shows hydrogen atom or alkyl group with 1 to 5 carbon atoms, and a shows 2.6 to 3.0 positive number), organo alkoxy silane and/or organo siloxane shown with a general formula  $(R^1_a Si)_c O_{4-a}$  ( $R^1$  and a show the same terms as explained above), and 2) alkyl silicate and/or its partially hydrolyzed condensate shown with a general formula  $Si(OR^4)_4$  ( $R^4$  shows alkyl group with 1 to 5 carbon atoms), and 3) organo alkoxy silane and/or that hydrolyzed condensate shown with a general formula  $R^2_b Si(OR^4)_{4-b}$  ( $R^2$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same or different type in which group, more than 30 mol % has more than 2 carbon atoms; and  $R^4$  shows the same term as explained above).

That is to say, after investigating various ways to develop the MTQ resin showing high industrial value, these inventors have completed this invention by finding the following facts on the MTQ resin: when monovalent hydrocarbon group in siloxane shown with a general formula  $R^2_b SiO_{4-b/2}$  which constructs the T unit of said MTQ resin happens to be of all methyl group, it shows absolutely no miscibility with organo polysiloxane comprised of difunctional siloxane unit (D unit) shown with a general formula  $R^5_c SiO_{4-c/2}$  ( $R^5$  shows monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same or different type; and C shows 1.8 to 2.1 positive number); and when this is used as a silicone pressure-sensitive adhesive agent, its pressure-sensitive adhesive force remains low showing no merit for practical application; and even when it is used as a reinforcing agent of silicone rubber, it hardly shows any reinforcement effect, and shows severely inferior

performance compared to above-explained MQ resin and MDQ resin; however, when monovalent hydrocarbon  $R^2$  in the siloxane shown with above-explained general formula  $R^2_b SiO_{4-b/2}$  which constructs this T unit happens to be the monovalent hydrocarbon group of which more than 30 mol % has more than 2 carbon atoms, this MTQ resin shows an excellent miscibility with organo polysiloxane comprised of siloxane of D unit explained above to show an excellent adhesive property when is used as a silicone pressure-sensitive adhesive agent; and furthermore, when it is used as a silicone rubber reinforcing agent, it displays a good reinforcement effect; and at the same time, they have verified that when this is added to a defoaming agent having organo polysiloxane base, it shows an improved defoaming effects and effect of maintaining such defoaming property; and when it is compounded with various plastics, it prevents from foaming during molding and improves flow property (flowability) and release property; and at the same time, it improves printing property of mold goods, surface lustre, and mechanical properties; and furthermore, when it is compounded with molding compound consisted of epoxy resin and various inorganic fillers, it shows an effect of improving weatherability, water resistance, and heat resistance; and they have further continued their studies on each type of component which is used as well as its compounding rate and manufacturing methods. This is further explained below.

The siloxane unit as the M unit which is the first component which constructs this invention's silicone resin composition is shown with a general formula  $R^1_a SiO_{4-a/2}$ ; and  $R^1$  shows either the same or different type of monovalent hydrocarbon which is either nonsubstituted or substituted, and is selected from such groups as alkyl groups (methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group), cyclo alkyl group (cyclohexyl group), alkenyl group (vinyl group, allyl group), aryl group (phenyl group, tolyl group) or chloromethyl group of which part or all hydrogen atoms bonded to carbon atoms of these group are substituted with halogen atom, or cyano group, trifluoro propyl group, or cyano ethyl group; and when said a value happens to be smaller than 2.6, subjected MTQ resin shows a poor miscibility with other organic resins than organosiloxane or silicone; and when it happens to be larger than 3.0, organosilanes comprised of nonfunctional siloxane units are mixed to result in a mixed presence of these nonfunctional organosilanes in a subjected MTQ resin causing undesirable results; and therefore, it should be set at 2.6 to 3.0 positive number.

As for the siloxane unit of the Q unit which is the second component that constructs this invention's silicone resin composition, it may be the ones shown with a general formula  $SiO_2$

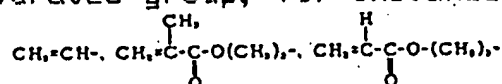
However, it does not refer to so-called quartz having  $\text{SiO}_2$  (silica) composition; and it is preferable when it is of a composition format which can copolymerize with the starting raw materials of first component and third component; and it is necessary that it can change to  $\text{SiO}_2$  unit format at the end after a copolymerization; and for instance, components shown as alkyl silicate of general formula  $\text{Si}(\text{OR}^4)_4$  ( $\text{R}^4$  shows alkyl group with 1 to 5 carbon atoms) is most recommended as the starting raw material of the second component.

As for the siloxane unit of the T unit which is used as the third component constructing this invention's silicone resin, it is shown with a general formula  $\text{R}^2_b\text{SiO}_{4-b/2}$ ; and examples of  $\text{R}^2$  may be the same as previously explained  $\text{R}^1$ , that is to say, monovalent hydrocarbon group of either nonsubstituted or substituted, same or different type; however, when all of said  $\text{R}^2$  happens to be of methyl group, subjected MTQ resin does not become miscible with organopolysiloxane comprised of siloxane unit of the D unit; and this MTQ resin can be no longer used as silicone pressure-sensitive adhesive agent and reinforcing agent of silicone rubber. And therefore, unless more than 30 mol % having more than 2 carbon atoms, in other words, unless MTQ of which group other than methyl group is more than 30 mol %, miscibility with organopolysiloxane comprised of siloxane unit of D unit becomes poor; and can be no longer used as a raw material for silicone pressure-sensitive adhesive agent and reinforcing agent of silicone rubber. Although it is preferable when more than 60 mol % has more than 2 carbon atoms, as the number of carbons increases, and mole % increases organic property increases; and therefore, it shows a merit of improved familiarity with organic resins other than silicone; and it is necessary to set that more than 30 mole % of  $\text{R}^2$  to be of group other than methyl group, that is to say, group with more than 2 carbon atoms. Furthermore, when the b value happens to be smaller than 0.95, subjected MTQ resin shows poor miscibility and dispersing property with other organic resins excluding organopolysiloxane or silicone; and when it happens to be greater than 1.05, the effect of improved mechanical property and other physical properties when obtained MTQ resin is compounded with other organic resins excluding organopolysiloxane or silicone cannot be achieved as has been anticipated; and because it rather shows a tendency toward reverse effect than explained above, it is necessary to set this to 0.95 to 1.05 positive number.

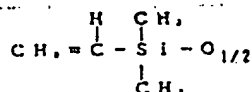
Although this invention's silicone resin composition is comprised of the siloxane units of above-explained first through third components, the compounding ratios of these components should be determined according to the application and purpose of this silicone resin composition; and no particular restriction should be placed; however, when siloxane unit of the M unit which is the first component happens to be extremely small, because miscibility and dispersion property of organic resins excluding organopolysiloxane or silicone which are added to this MTQ become poor, it is recommended to set the mol ratio (M/Q) of siloxane unit of this M unit and siloxane unit of Q unit at higher than 0.4; and when Q unit happens to be too small against M unit, improved effect of mechanical strength and other physical properties with other organic resins excluding organopolysiloxane or silicone becomes more negative than positive; and it is advised to set its upper limit to 2.0. As for the compounding ratio of siloxane as T unit in this silicone resin composition, when it is less than 1 mol %, significant effect in performance, in particular, in pressure-sensitive adhesive force when is utilized as silicone pressure-sensitive adhesive agent cannot be recognized; and also its effect as a reinforcing agent of silicone rubber shows hardly any change from the case of using MQ resin; and when it is higher than 20 mol %, MTQ resin itself shows an unstable state; and furthermore, during manufacturing process of MTQ resin, tack and gelling may occur. Because it tackiness, it results in a high molecular weight polymer, and reaches gelling state which leads to a poor miscibility with organopolysiloxane consisted of siloxane unit of the D unit; and therefore, it is recommended to set this in a range of 1 to 20 mol %; and this may be set in such range so the effect which accompanies compounding of this T unit may be displayed at the maximum level.

The silicone resin composition as this invention's MTQ resin which is compounded in above-explained manner not only has the methyl group of siloxane unit of the T unit which is compounded at this time but also, it contains more than 30 mol % monovalent hydrocarbon with more than 2 carbon atoms; and therefore, it shows a good miscibility with, for instance, organic resins made of siloxane of the D unit excluding organopolysiloxane or silicone; and when this is used as silicone pressure-sensitive adhesive agent, it shows an excellent adhesive force; and when this is used as a reinforcing agent of silicone rubber, it again shows an excellent reinforcement effect; and furthermore, when it is added to other organic resins, it shows an effect to improve their molding property and physical properties of the mold goods.

This invention's silicone resin composition is prepared by inducing siloxane group as the T unit to already known MQ resin; and the organopolysiloxane consisted of siloxane unit of this T unit is shown with said general formula  $R_b^2SiO_{4-b/2}$ ; and when organopolysiloxane happens to contain aliphatic unsaturated group, for instance,



group, and this MTQ resin is vulcanized by using organic peroxide as a catalyst, reinforcing property improves due to further increased crosslinking degree with double bonding part of  $CH_2=CH-$  and organic group of silicone rubber; and when this is used as a silicone pressure-sensitive adhesive agent, better cohesive force as well as increased effect of body improvement is noted; and when this is compounded with organohydrodiene polysiloxane, platinum and paradium group catalyst, beneficial point of improved physical properties due to addition reaction of that double bonding part and hydrogen atoms bonded to silicon atoms is gained. As already known MQ resins, the ones which induce vinyl group to molecular chain terminals by using siloxane shown with formula



and organosiloxane shown with  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$  as the M unit are also known; and because high cost tetramethyl divinyl disiloxane, dimethyl vinyl alkoxy silane, or dimethyl vinyl chlorosilane is used as the raw material of this dimethyl vinyl siloxane unit, this MQ resin becomes expensive; and therefore, that application range has been also restricted; however, because this invention's silicone resin composition can use less costly vinyl trichlorosilane, or vinyl trialkoxysilane as the siloxane unit of T unit when preparing this MTQ resin, it is possible to prepare this at reasonable costs; and therefore, it provides a beneficial point that it may be widely used in other various application range which have been restricted up to this time.



Although this invention's silicone resin composition is comprised of a copolymer of first through third components explained above, manufacturing of such composition may be conducted in the following manner: that is to say, as for the siloxane unit which constructs the first component in this manufacturing method, such constructing material shown with a general formula  $R^1_a Si(OR^3)_{4-a}$  may be used; and  $R^1$  and  $a$  show the same terms as explained previously; and  $R^2$  shows hydrogen atom, or triorgano silanol, triorganoalkoxysilanol of alkyl group with 1 to 5 carbon atoms and/or hexaorgano disiloxane shown with a general formula  $(R^1_a Si)^2 O_{4-a}$ ; and more concretely, trimethyl silanol, trimethyl methoxysilane, trimethyl ethoxy silane, triethyl methoxysilane, triethyl ethoxy silane, triethyl silanol, hexamethyl disiloxane, hexaethyl disiloxane, hexaisopropyl disiloxane and these mixtures may be used.

The siloxane unit constructing material of the Q unit which is the second component is shown with a general formula  $Si(OR^4)_4$ ; and  $R^4$  shows alkyl silicate of alkyl group with 1 to 5 carbon atoms, or, for instance, methyl silicate, ethyl silicate, propyl silicate, butyl silicate and/or these partially hydrolyzed condensates may be used.

The siloxane unit constructing material of the T unit which is the third component is shown with a general formula  $R^2_b Si(OR^3)_{4-b}$ ; and organo trialkoxy silane of which  $R^2$ ,  $R^3$ , and  $b$  show the same terms as explained previously, for instance, methyl trimethoxy silane, methyl triethoxy silane, ethyl trimethoxy silane, vinyl trimethoxy silane, propyl trimethoxy silane, butyl trimethoxysilane, ethyl triethoxy silane, vinyl triethoxy silane, propyl triethoxysilane, butyl triethoxy silane, hexyl trimethoxy silane, octyl trimethoxy silane, phenyl trimethoxy silane, or these partially hydrolyzed condensates may be mentioned; and because this third component of siloxane unit is required that more than 30 mol % to be of monovalent hydrocarbon group with more than 2 carbon atoms, it is necessary that the selection and appropriate combination must be made from above-explained examples.

This invention's silicone resin composition may be prepared by mixing organosilanes and/or organo siloxanes which constitute above-explained first through third components, and subject this to a co-hydrolysis and polycondensation; and the compounding ratio of these may be compounded in such manner so the compounding ratio of first through third components in the subjected silicone resin composition may be attained; and therefore, as explained previously, it may be set as M/Q (mol ratio) at 0.4 to 2.0, and T the unit at 1 to 20 mol %. However, when these components are mixed, and are hydrolyzed and polycondensated by already known methods, for instance, a method of hydrolysis by adding inorganic acid and necessary amount of

water as needed in the presence of alkyl alcohol to neutralize and rinse with water may be used. obtained MTQ resin show a poor miscibility and dispersion property to other organic resins excluding organopolysiloxane or silicone; and as it is difficult to improve the physical properties of each resin to which this is added, it is recommended that said hydrolysis and polycondensation to be carried out in the following manner: solvent such as alkyl alcohol or aromatic group is added as needed to a mixture of above-explained each component, and after inorganic acid such as hydrochloric acid or sulfuric acid is added and sufficiently stirred, amount of water required for hydrolysis is added to carry out hydrolysis; and condensed alcohols are removed with ordinary method, and after this is substituted with nonpolar solvents such as toluene or xylene, alkali is added at greater than the amount needed to neutralize the acid to neutralize; and then, temperature is raised to carry out a polycondensation by using alkali which was added at excess amount; and then, acid is added at more than required amount to neutralize alkali to neutralize; and this is again polycondensated by using the acid added at excess amount at 20 to 140°C under acidic state; and then, acids are removed either by neutralizing with alkali or rinse with water; and it is all right when the sequence of polycondensation is reversed from polycondensation by alkali to polycondensation by acid. The silicone resin composition of MTQ resin prepared in above-explained manner show an excellent miscibility and dispersion property with other organic resins excluding organo polysiloxane or silicone; and when this is used as a silicone pressure-sensitive adhesive agent, it shows excellent adhesive property; and when is used as a reinforcing agent of silicone rubber, it shows excellent reinforcing effect; and furthermore, when this is added to other types of synthetic resin, it improves the molding property of that resin to show beneficial point if improving strength and other physical properties of obtained mold goods.

Application examples of this invention are explained below; and the term parts shown in the examples refers to parts by weight, and viscosity and specific gravity both show the values measured at 25°C; and physical properties of silicone pressure-sensitive adhesive agent which are noted in reference example are the results of measurement carried out in accordance to the following methods:

[Pressure-sensitive adhesive force]

On a center part of a stainless sheet (SUS 27 cp, 280 grit), a test piece was lightly pasted with its pressure-sensitive adhesive layer side down; and a metal roller covered with about 6 mm thickness rubber layer with  $2,000 \pm 50$  g and 80 mm diameter was moved for one back and forth motion at 300 mm/minute press adhesion speed to press adhere test piece; and then, this test piece was left undisturbed at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $60 \pm 5\%$  RH thermohygrostatic chamber for 16 hours; and then, free part was folded at  $180^\circ$  angle to peel off continuously at 300 mm/min speed to measure its peel force.

[Ball tack]

A steel ball (SUJ2 of JIS G48005) was rolled on an incline with  $30^\circ$  angle with 10 cm travelling distance to show the maximum diameter No. of steel ball which ceased rolling within 10 cm pressure-sensitive adhesive layer range (inclined method ball tack measurement).

No. 32 shows 1 inch and No. 24 shows 24/32 inch; and measurement was taken at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  and  $60 \pm 5\%$  RH thermohygrostatic chamber.

[Cohesive force]

A test piece was pated in the area of 20 mm length and 10 mm width on a stainless sheet explained above; and load  $1,000 \pm 10$ g was suspended, and after this was left undisturbed for 30 minutes in  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $60 \pm 5\%$  RH thermohygrostatic chamber, slip distance was measured to refer to as cohesive force.

APPLICATION EXAMPLE 1

378 g ethyl polysicate [transliteration Although it states as polysicate, may be a misprint of polysilicate. - translator's note-] ( $\text{SiO}_2$  content 40%) which is a partially hydrolyzed condensate of ortho silicate, 122.5 g hexamethyl disiloxane, 66.3 g vinyl trimethoxy silane, and 20 g ethanol were charged in a 4L four-mouth flask equipped with thermometer, reflux cooler, and stirrer; and 35% hydrochloric acid 10g and water 90 g were dropped by taking 30 minutes while the temperature was held at  $20^\circ\text{C}$ ; and after this was stirred for 4 hours at  $76^\circ\text{C}$  to hydrolyze, 200 g toluene and 10g sodium hydrogen carbonate were added; and while stripping the ethanol by heating, toluene was added to give toluene solution with 60% nonvolatile portion.

Then, by using sodium hydrogen carbonate which was added at excess amount as a catalyst, it was alkali polymerized for 4 hours at  $114^\circ\text{C}$ ; and after this was cooled, 95% sulfuric acid 10g was added to acid polymerize for 4 hours at  $50^\circ\text{C}$ ; and to this, sodium hydrogen carbonate was added to stir to neutralize sulfuric acid at  $40^\circ\text{C}$ ; and furthermore, after the moisture in the system was dehydrated with anhydrous Glauber's salt, it was filtered to give achromatic

clear toluene resin solution showing 60.3 nonvolatile portion, 17.2 cS viscosity, 1.050 specific gravity, 0.02 mol/100 g hydroxyl group content; and according to the result of analysis, this was recognized to be MTQ resin (this will be hereafter referred to as MTQ-1) with 0.6 M/Q mol ratio and contains 10 mol %  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$  T unit; and when toluene was held and removed, it became an achromatic and clear solid resin.

Then, 100 parts of this MTQ-1 and 100 parts dimethyl polysiloxane with 4,000 average polymerization degree of which molecular chain terminals are sealed with hydroxyl group were mixed sufficiently in a blender; and after this was defoamed under reduced pressure, it was collected in a glass Petri dish at 8 mm thickness to study mixture's transparency after solvent was evaporated to note perfect transparency to verify that this MTQ-I to display miscibility with diorgano polysiloxane.

#### APPLICATION EXAMPLE 2

A treatment was conducted in the same manner as explained in the application example 1 by changing the rate of addition of hexamethyl disiloxane, vinyl trimethoxy silane, and ethanol to 378 g ethyl polysilicate in the application example 1 to hexamethyl disiloxane 153 g, vinyl trimethoxy silane 73.1 g, ethanol 15g to give achromatic and transparent 60% toluene solution of resin showing 60.0 % nonvolatile portion, 11.8 cS viscosity, 1.051 specific gravity, 0.03 mol/100 g hydroxyl group content; and according to the results of analysis, this was verified as MTQ resin (this will be hereafter referred to as MTQ-II) showing 0.75 M/Q mol ratio which contains 10 mol %  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$  as the T unit; and when toluene was evaporated, it became a achromatic and transparent solid resin.

When this MTQ-II was mixed with dimethyl polysiloxane in the same manner as explained in the application example 1, this was verified to show an excellent miscibility with dimethyl siloxane.

## APPLICATION EXAMPLE 3

A same treatment was conducted in the same manner as explained in the application example 1 by changing the rate of addition of hexamethyl disiloxane, vinyl trimethoxy silane and ethanol based on 378 g ethyl polysilicate in the application example 1 to 163.3 g hexamethyl disiloxane, 74.6 g vinyl trimethoxy silane, and 10 g ethanol to give achromatic and transparent 60% toluene solution of resin showing 60.8 % nonvolatile portion, 11.5 cS viscosity, 1.05 specific gravity, and 0.02 mol/100 g hydroxyl group content; and according to the results of analysis, this was verified as MTQ resin (this will be hereafter referred to as MTQ-III) showing 0.85 M/Q mol ratio and contains 10 mol %  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/1}$  as T unit; and when toluene was evaporated, it became an achromatic transparent solid resin.

When this MTQ-III was studied for its miscibility with dimethyl polysiloxane in the same manner as explained in the application example 1, this showed an excellent miscibility.

## APPLICATION EXAMPLE 4

A treatment was conducted in the same manner as explained in the application example 1 by changing the rate of addition of hexamethyl disiloxane, vinyl trimethoxy silane, and ethanol based on 378 g ethyl polysilicate of the application example 1 to 204.1 g hexamethyl disiloxane, 82.9 g vinyl trimethoxy silane, and 10 g ethanol to give an achromatic and transparent 60% toluene solution of resin showing 59.8 % nonvolatile portion, 10.2 cS viscosity, 1.051 specific gravity, and 0.03 mol/100 g hydroxyl group content; and as a result of analysis, this was confirmed as MTQ resin (this will be hereafter referred to as MTQ-IV) showing 1.00 M/Q mol ratio and contains 10 mol %  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$  as T unit. When toluene was evaporated, this became achromatic and transparent and slightly tacky solid resin.

When miscibility of this MTQ-IV with dimethyl polysiloxane was studied in the same manner as explained in the application example 1, it showed an excellent miscibility.

## APPLICATION EXAMPLE 5

A treatment was conducted in the same manner as explained in the application example 1 by changing the rate of addition of hexamethyl disiloxane, vinyl trimethoxy silane, and ethanol based on 378 g ethyl polysilicate in the application example to 224.5 g hexamethyl disiloxane, 87g vinyl trimethoxy silane, and 10 g ethanol to give achromatic and transparent 60% toluene solution of resin showing 61.9 % nonvolatile portion , 9.8 cS viscosity, 1.052 specific gravity, and 0.03 mol/100 g resin hydroxyl group content; and as a result of analysis, this was confirmed as MTQ resin (this will be hereafter referred to as MT-V) showing 1.10 M/Q mol ratio and contains  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$  as T unit; and when toluene was evaporated, this became achromatic and transparent viscous solid resin.

When miscibility of this MTQ-V with dimethyl polysiloxane was studied in the same manner as explained in the application example 1, it showed an excellent miscibility.

## APPLICATION EXAMPLES 6 THROUGH 9

To a 1L four-mouth flask equipped with thermometer, reflux cooler, and stirrer, methyl polysilicate ( $\text{SiO}_2$  content 51%) which is a partially hydrolyzed condensate of ortho methyl silicate and isobutyl trimethoxy silane were added at the compounding ratio shown in the Table 1; and 20 g isopropyl alcohol was further added, and while the temperature in the system was held at 40°C, 5g of 35% hydrochloric acid solution and amount of water shown in the Table 1 were dropped to hydrolyze; and after this was ripened for 3 hours at 70°C, 100 g water and 200 g toluene were added to separate to toluene resin layer and methanol.isopropyl alcohol.water.hydrochloric acid layer; and toluene was added to the toluene resin solution to set its nonvolatile portion to 60%, and after sodium hydrogen carbonate 2 g was added, it was alkali polymerized for 4 hours at 114°C; and then, 8 g of 35% hydrochloric acid solution was added to acid polymerize for 6 hours at 90°C; and this was rinsed with water to remove hydrochloric acid portion, and was dehydrated with anhydrous Glauber's salt to adjust the nonvolatile component to 60% to give achromatic transparent solution. The properties of these solutions are shown in Table 2. The compositions given in these examples were all MTQ resins; and when their miscibility with dimethyl polysiloxane was studied by the same method as explained in the application example 1, they all showed excellent miscibility.

Table 1

item	M/Q ratio	mol methyl silicate (g)	poly hexamethyl disiloxane (g)	T unit mol %	isobutyl trimethoxy silane (g)	rate of water for hydrolysis
application example:						
6	0.8	310	170.7	2	17.2	125
7	0.8	310	170.7	5	44.4	134
8	0.8	310	170.7	10	93.8	146
9	0.8	310	170.7	15	149.0	165

Table 2

item	exterior appearance	nonvolatile component (%)	viscosity (cS)	specific gravity (mol/100g resin)	hydroxyl group
application example:					
6	achromatic & clear	60.5	9.8	1,055	0.04
7	"	59.8	10.2	1,056	0.03
8	"	59.2	13.0	1,055	0.02
9	"	59.5	18.2	1,057	0.03

## APPLICATION EXAMPLES 10 THROUGH 13

In a 1L four-mouth flask equipped with thermometer, reflux cooler, and stirrer, methyl polysilicate ( $\text{SiO}_2$  content 51%) which is a partially hydrolyzed condensate of ortho methyl silicate, hexamethyl disiloxane, methyl trimethoxy silane, and isobutyl trimethoxy silane were added at the compounding ratios shown in Table 3; and furthermore, 20 g isopropyl alcohol was added; and while the temperature within a system was held at  $10^\circ\text{C}$ , 5 g of 35% hydrochloric acid and amount of water shown in the Table 1 were dropped to hydrolyze; and after this was ripened for 3 hours at  $70^\circ\text{C}$ , 100 g water and 200 g toluene were added to separate to toluene resin layer, methanol.isopropyl alcohol.water.hydrochloric acid layer; and toluene was added to toluene resin layer to set its nonvolatile component to 60%, and after 2 g sodium hydrogen carbonate was added, it was alkali polymerized for 4 hours at  $114^\circ\text{C}$ ; and then, 8 g of 35% hydrochloric acid solution was added to acid polymerize for 6 hours at  $90^\circ\text{C}$ ; and this was rinsed with water to remove hydrochloric acid portion, and this was dehydrated with anhydrous Glauber's salt to adjust the nonvolatile portion to 60% to give achromatic and transparent liquids; and they showed properties shown in the Table 4.

Table 3

	application examples			
	10	11	12	13
M/Q mol ratio	0.8	0.8	0.8	0.8
methyl polysilicate (g)	310	310	310	310
hexamethyl disiloxane (g)	170.7	170.7	170.7	170.7
T unit mol %	2	5	10	15
C <sub>4</sub> /T mol %	70	55	65	85
methyl trimethoxy silane (g)	3.9	15.3	25.1	17.1
isobutyl trimethoxy silane (g)	12.0	24.4	61.0	126.6
rate of water addition for hydrolysis (g)	125	134	146	165

Table 4

	application examples			
	10	11	12	13
exterior appearance	achromatic and transparent			
nonvolatile component (g)	60.3	60.5	59.7	59.8
viscosity (cS)	10.8	11.9	14.6	19.3
specific gravity	1,056	1,056	1,055	1,055
hydroxyl group (mol/100g resin)	0.03	0.03	0.03	0.02

## APPLICATION EXAMPLES 14 THROUGH 17

Compounding ratio of methyl polysilicate, hexamethyl disiloxane, methyl trimethoxy silane, and isobutyl trimethoxysilane and rate of addition of water for hydrolysis were same as shown in the Table 3 of application examples 10 through 13; and hydrolysis was carried out in the same manner as explained in the application examples 10 through 13, and was ripened, and toluene was added to give toluene resin layer, and to this, 5.5 g of 35% hydrochloric acid solution was added to acid polymerize for 6 hours at 90°C; and after this was cooled to 50°C, 6.5 sodium hydrogen carbonate was gradually added to neutralize; and then, this was alkali polymerized by using sodium hydrogen carbonate added at excess amount as a catalyst at 115°C for 4 hours; and after this was cooled to 60°C, 100 g water containing 35% hydrochloric acid solution (3.7g) was gradually added to heat to 80°C for 1 hour; and after this was rinsed with water and removed of excess hydrochloric acid portion and formed sodium hydrochloric acid, it was dehydrated with anhydrous Glauber's salt; and toluene was added and was filtered to adjust so the nonvolatile portion would be 60% to give MTQ resin; and this showed the results shown in the Table 5.

When the MTQ resins achieved were studied for their miscibility with dimethyl polysiloxane in the same manner as explained in the application example 1, they all showed excellent miscibility.



Table 5

exterior appearance	nonvolatile component (%)	viscosity (cS)	specific gravity	hydroxyl group, (mol/100g resin)
application examples:				
14 achromatic & clear	60.5	10.1	1,056	0.03
15 "	59.8	11.3	1,056	0.02
16 "	59.6	14.7	1,055	0.02
17 "	60.2	19.8	1,056	0.03

## COMPARATIVE EXAMPLE

378 g ethyl silicate, 153 g hexamethyl disiloxane, and 15 g ethanol were charged in a 1L four-mouth flask equipped with thermometer, reflux cooler, and stirrer; and 10 g of 35% hydrochloric acid solution and 90 g water were dropped to hydrolyze; and after this was ripened for 4 hours at 76°C, 203 g toluene was added to dissolve; and this was rinsed with water for several times to remove hydrochloric acid portion; and when this was dehydrated and filtered with anhydrous Glauber's salt, an achromatic and transparent resin liquid showing 60.1 % nonvolatile portion, 4.3 cS viscosity, 1,050 specific gravity, and 1.8 mol/100 g hydroxyl group was achieved; and according to the result of analysis, this was confirmed to be MQ resin showing 0.75 M/Q mol ratio; however, when miscibility with dimethyl polysiloxane was studied in the same manner as explained in the application example 1, this mixture showed slight opaque form to be judged as not so good miscibility with dimethyl polysiloxane.

## REFERENCE EXAMPLE 1

A silicone pressure-sensitive adhesive agent was prepared by adding 100 parts dimethyl polysiloxane raw rubber showing 6,500 average polymerization degree of which both molecular chain terminals are sealed with hydroxyl group to 125 parts solids of MTQ-III prepared in the application example 3; and toluene was added to dilute the solids to 60 %; and this was stirred for 10 hours at 100°C maintained temperature; and this showed achromatic and transparent appearance with 60.1 % nonvolatile portion and 136,000 cS viscosity.

Then, to 100 parts of this silicone pressure-sensitive adhesive agent, 2 parts benzoyl peroxide and 50 parts toluene were added; and this was stirred well to give a sample; and this was coated on a polyimide film with 25 mm width and 0.025 mm thickness by using an applicator to give 40  $\mu$ m coating thickness; and after this was air dried for 5 minutes, this was baked for 3 minutes at 180°C to give a test piece; and this was measured for its pressure-sensitive adhesive force, ball tack, and cohesive force; and results shown in Table 6 were attained.

A sample was prepared by adding 5 parts methyl hydrodiene polysiloxane showing 55 cS viscosity and contains 20 mol % hydrogen atoms bonded to silicon atoms, 30 ppm (based on platinum rate) platinum catalyst and 50 parts toluene as addition reaction catalyst were added to 100 parts above-explained silicone pressure-sensitive adhesive agent to be stirred well; and this was coated on a polyimide film which is same type as explained above by using an applicator to give 40  $\mu$ m coating thickness; and after this was air dried for 5 minutes, this was vulcanized for 5 minutes at 100°C to give a test piece; and this was measured for its pressure-sensitive adhesive force, ball tack, and cohesive force; and results shown Table 6 were attained.

However, for sake of comparison, a silicone pressure-sensitive adhesive agent was prepared in the same manner as explained above by using MQ resin showing 0.8 M/Q mol ratio and methyl group being its organic group, 60.5 % nonvolatile portion, 9.3 cS viscosity, and 0.04 mol/100 g hydroxyl group content instead of MTQ-III resin used above; and although this was an achromatic and transparent viscous toluene solution showing 60.5 % nonvolatile portion and 102,000 cS viscosity, it showed such pressure-sensitive adhesive force, ball tack and cohesive force as shown in Table 6 when this was coated, air dried, and based after vulcanizing with benzoyl peroxide in the same manner as explained above.

Table 6

resin	test piece	pressure-sensitive force (g/25cm)	ball tack (No.)	cohesive force (mm)
MTQ-III	benzoyl peroxide treatment	780	32<	0.03
"	addition reaction treatment	740	32<	0.08
MQ	benzoyl peroxide treatment	720	32<	0.10

## REFERENCE EXAMPLE 2

To 100 parts each MTQ resin (MTQ-III) prepared in the application example 2 and MQ resin prepared in the comparative example 1, 100 parts dimethyl polysiloxane containing straight chained vinyl group with 1,000 average polymerization degree of which vinyl group bonded to silicon atoms of the main chain is bonded at average of 2 places within one molecule, and both terminals are sealed with vinyl dimethyl silyl groups was mixed; and to each solvents from which toluene was stripped, 35 parts straight chained hydrodiene methyl polysiloxane having average of 20 pieces of hydrogen atoms bonded to the silicon atoms of the main chain within 1 molecule, and both terminals are sealed with hydrodiene dimethyl silyl group was added; and furthermore, 30 ppm (based on platinum rate) platinum catalyst was added to the mixtures to polymerize; and after they were defoamed under reduced pressure, they were cured for 2 hours at 100°C to give rubber sheets with 1 mm thickness. Then, these sheets were cut to prescribed size to be tested for tensile property; and results showed that the rubber sheet compounded with MTQ-II displayed 35 kg/cm<sup>2</sup> tensile strength, and was a transparent rubber sheet.

However, the one compounded with MQ resin prepared in the comparative example 1 showed 20 kg/cm<sup>2</sup> tensile strength, and this was a opaque and not transparent rubber sheet; and based on these results, it was confirmed that MTQ-II to show an excellent performance as an reinforcing agent of silicone rubber.

Translation requested by: Kurt Melancon

Translation by: Mie N. Arntson, 512-331-7167

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-36234

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月6日

C 08 G 77/04  
77/06  
77/44NUA  
NUB  
NUK6609-4J  
6609-4J  
6609-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 シリコン樹脂組成物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-187449

⑰ 出 願 昭63(1988)7月27日

⑱ 発 明 者 五 明 史 朗 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコン電子材料技術研究所内⑲ 発 明 者 森 滋 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコン電子材料技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコン樹脂組成物およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1.1) 一般式  $R^1_a Si O_{3-a}$  (ここに  $R^1$  は非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、 $a$  は2.6~3.0の正数)で示されるシロキサン単位と、2) 一般式  $Si O_2$  で示されるシロキサン単位、および3) 一般式  $R^2_b Si O_{3-b}$  (ここに  $R^2$  はその30モル%以上が炭素数2以上の基である、非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、 $b$  は0.95~1.05の正数)で示されるシロキサン単位、

とからなることを特徴とするシリコン樹脂組成物。

2.1) 一般式  $R^1_a Si (OR^2)_{3-a}$  ( $R^1$  は非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、 $R^2$  は水素原子または炭素数1~5のアルキル基、 $a$  は2.6~3.0の正数)で示されるオルガノヒドロキシシラン、オルガノアルコキシシランおよび/または一般式  $(R^1_a Si)_n O_{3-a}$  ( $R^1$ 、 $a$  は前記に同じ)で示されるオルガノシロキサンと、2) 一般式  $Si (OR^2)_4$  (ここに  $R^2$  は炭素数1~5のアルキル基)で示されるアルキルシリケートおよび/またはその部分加水分解縮合物、および3) 一般式  $R^2_b Si (OR^2)_{3-b}$  ( $R^2$  はその30モル%以上が炭素数2以上の基である、非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、 $R^2$  は前記に同じ)で示されるオルガノアルコキシシランおよび/またはその加水分解縮合物を混合し、これを共加水分解、重縮合反応させることを特徴とする請求項1に記載のシリコン樹脂組成物の製造方法。

3. 共加水分解、重縮合反応を第1成分～第3成分の混合物を無機酸と水を加えて加水分解したのち、アルカリ触媒の存在下で重縮合したのち酸触媒の存在下で重縮合するか、または酸触媒の存在下で重縮合したのちアルカリ触媒の存在下で重縮合させる、請求項2に記載のシリコーン樹脂組成物の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はシリコーン樹脂組成物、特に1官能性オルガノシロキサン単位(M単位)と3官能性シロキサン単位(T単位)および4官能性シロキサン単位(Q単位)とからなる、2官能性シロキサン単位(D単位)からなるオルガノポリシロキサンとの相溶性にすぐれていることからシリコーン系感圧接着剤、シリコーンゴムの補強剤として有用とされるMTQ単位からなるシリコーン樹脂組成物およびこの製造方法に関するものである。

#### (従来の技術)

材料との相溶性に乏しく、感圧接着剤に応用した場合には粘着力が低くなり、またシリコーンゴムの補強剤としての補強効果も殆ど認められず、したがってこのものは工業的に実用化されていない。

#### (発明の構成)

本発明はこのような不利を解決したMTQレジンおよび製造方法に関するものであり、これは1)一般式 $R^1_a Si O_{\frac{a-b}{2}}$ (こゝに $R^1$ は非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、 $a$ は2.6～3.0の正数)で示されるシロキサン単位と、2)一般式 $Si O_2$ で示されるシロキサン単位、および3)一般式 $R^2_b Si O_{\frac{a-b}{2}}$ (こゝに $R^2$ はその30モル%以上が炭素数2以上の基である、非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、 $b$ は0.95～1.05の正数)で示されるシロキサン単位、とからなることを特徴とするシリコーン樹脂組成物、および1)一般式 $R^1_a Si (OR^3)$ .. $a$ ( $R^1$ は非置換または置換の同種または異種の

従来のオルガノシロキサン樹脂については各種のものが知られており、例えば1官能性シロキサン単位(以下M単位と略記する)と4官能性シロキサン単位(以下Q単位と略記する)とからなる共重合体はMQレジンと呼ばれており、このものはシリコーン感圧接着剤の原料として、または特に透明性を必要とするシリコーンゴム、なかでも常温硬化性(以下RTVと略記する)シリコーンゴムの強度補強剤として使用されており、またこのMQにさらに2官能性シロキサン単位(以下D単位と略記する)を導入した共重合体もMDQレジンと呼ばれており、これもMQレジンに優れるとも劣らない効果をもつものであることが知られている。

しかし、このMQレジンに3官能性シロキサン単位(以下T単位と略記する)を導入したMTQレジンはこのT単位のシロキサンが特に加水分解時においてゲル化し易いためにその製造が難しく、得られたものもゲル化物を含有していたり、収率が極度にわるく、さらにこのMTQレジンは相手

1価炭化水素基、 $R^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $a$ は2.6～3.0の正数)で示されるオルガノハイドロキシシラン、オルガノアルコキシシランおよび/または一般式 $(R^1)_a Si O_{\frac{a-b}{2}}$ ( $R^1$ 、 $a$ は前記に同じ)で示されるオルガノシロキサンと、2)一般式 $Si (OR^3)$ .. $a$ (こゝに $R^3$ は炭素数1～5のアルキル基)で示されるアルキルシリケートおよび/またはその部分加水分解縮合物、および3)一般式 $R^2_b Si (OR^3)_2$ ( $R^2$ はその30モル%以上が炭素数2以上の基である、非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、 $R^3$ は前記に同じ)で示されるオルガノアルコキシシランおよび/またはその加水分解縮合物を混合し、これを共加水分解、重縮合反応させることを特徴とするシリコーン樹脂組成物の製造方法に関するものである。

すなわち、本発明者らは工業的な有用性の高いMTQレジンを開発すべく種々検討した結果、このMTQレジンについてはそのT単位を形成する一般式 $R^2_b Si O_{\frac{a-b}{2}}$ で示されるシロキサン中に

おける1価炭化水素基がすべてメチル基である場合にはこれが一般式 $R^cSiO_{\frac{a+c}{2}}$ （こゝに $R^c$ は非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、 $C$ は1.8~2.1の正数）で示される2官能性シロキサン単位（D単位）からなるオルガノポリシロキサンとの相溶性が全くなく、シリコーン感圧接着剤に応用した場合には粘着力が低くて実用性がなく、シリコーンゴムの補強剤として使用する場合も補強効果が殆ど認められず、前記したMQレジン、MDQレジンにくらべて性能面で著しく劣るものであるけれども、このT単位を構成する上記した一般式 $R^bSiO_{\frac{a+b}{2}}$ で示される

シロキサン中における1価炭化水素基 $R^b$ をその30モル%以上が炭素数2以上の1価炭化水素基であるものとする、このMTQレジンは上記したD単位のシロキサンからなるオルガノポリシロキサンとの相溶性のすぐれたものとなり、シリコーン感圧接着剤に応用した場合にすぐれた接着性を示すし、シリコーンゴム補強剤として応用した

トリル基などのアリール基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基であるものとされるが、この $a$ 値についてはこれが2.6より小さいと目的とするMTQレジンが他のオルガノシロキサンやシリコーン以外の有機樹脂との相溶性のわるいものとなり、3.0より大きくすると無官能のシロキサン単位からなるオルガノシラン類が混入することになって目的とするMTQレジン中にこれらの無官能オルガノシラン類が混在して好ましくない結果を招くので、これは2.6~3.0の正数とされる。

また、本発明のシリコーン樹脂組成物を構成する第2成分としてのQ単位であるシロキサン単位は一般式 $SiO_4$ で示されるものとすればよい。

しかし、これは一般に言われている $SiO_2$ （シリカ）なる組成の石英ではなく、第1成分、

場合にはすぐれた補強効果を示すようになるということを見出すと共に、このものはオルガノポリシロキサンをベースとする消泡剤に添加すると消泡効果の向上、消泡性持続の効果を示し、各種プラスチックに配合すると成形時の発泡防止、フロー性（流れ特性）、成形性を改善すると共に成形品の印刷性向上、表面光沢の改良、機械的特性を向上させ、さらにはエポキシ樹脂と各種無機質充填剤とからなるモールドイングコンパウンドに配合するとその耐湿性、耐水性、耐熱性を向上させるという効果をもつものであることを確認し、こゝに使用する各成分の種類、配合量およびこの製造方法についての研究を進めて本発明を完成させた。以下これを詳述する。

本発明のシリコーン樹脂組成物を構成する第1成分であるM単位としてのシロキサン単位は一般式 $R^aSiO_{\frac{a+2}{2}}$ で示され、 $R^a$ はメチル基、エチル基、

プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、

第3成分の出発原料と共重合し得る形態の組成が好ましく、共重合してから、最終的には $SiO_2$ 単位の形態に変わり得るものとするが必要であり、これには例えば、アルキルシリケート、一般式 $Si(OR^*)_4$ （ $R^*$ は炭素数1~5のアルキル基）で示されるものが第2成分の出発原料として最適である。

本発明のシリコーン樹脂を構成する第3成分としてのT単位であるシロキサン単位は一般式 $R^bSiO_{\frac{a+b}{2}}$ で示され、 $R^b$ は前記した $R^a$ について

例示したものと同じ非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基であるが、この $R^b$ についてはそのすべてがメチル基であると目的とするMTQレジンがD単位のシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンに相溶しなくなつてこのMTQレジンがシリコーン感圧接着剤、シリコーンゴムの補強剤として使用できなくなる。従つて、これは炭素数2以上の基が30モル%以上、換言すればメチル基以外の基が30モル%以上のMTQレジンでないと、D単位のシロキサン単位から

なるオルガノポリシロキサンとの相溶性が悪くなり、シリコーン感圧接着剤の原料、シリコーンゴムの補強剤として不適格となる。このものは好ましくは、60モル%以上が炭素数2以上の基であることが良いが、炭素数が多くなればなる程、また、そのモル%が大きくなればなる程、有機性が増すため、シリコーン以外の有機樹脂との親和性が良くなるといった利点があるので、これについては $R^2$ の30モル%以上がメチル基以外の基、すなわち炭素数が2以上の基とする必要がある。また、この $b$ 値についてはこれが0.95より小さいと目的とするMTQレジンが他のオルガノポリシロキサン、シリコーン以外の有機樹脂との相溶性、分散性のわるいものとなり、1.05より大きくすると得られたMTQレジンを他のオルガノポリシロキサン、シリコーン以外の有機樹脂に配合したときにその機械的特性、その他の物性の向上に期待する程の効果が得られず、むしろ逆効果となる傾向を示すので、これは0.95~1.05の正数とする必要がある。

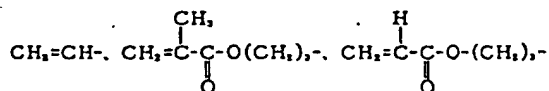
て著しい効果は認められず、またシリコーンゴムの補強剤としての効果もMQレジンを使用した場合と殆ど変わらない結果となり、20モル%より多くすると、MTQレジン自体が不安定な状態となるし、さらに、MTQレジンの製造過程において増粘、ゲル化する場合も生ずる。またこのように増粘して、高分子化し、ゲル化に至るため、D単位のシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンに対する相溶性が悪くなるといった結果となるのでこれは1~20モル%の範囲とすればよいが、これはこのT単位の配合に伴う効果が最大限に発現される範囲とすればよい。

このように配合されて作られた本発明のMTQレジンとしてのシリコーン樹脂組成物はここに配合されるT単位としてのシロキサン単位がメチル基だけでなく、炭素数が2以上の1価炭化水素基を30モル%以上含有するものである。例えばD単位としてのシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンやシリコーン以外の有機樹脂とよく相溶し、このものはシリコーン感圧接着剤と

本発明のシリコーン樹脂組成物は上記した第1~第3成分のシロキサン単位からなるものとされるが、これらの配合割合はこのシリコーン樹脂組成物の用途、目的に応じて定められるべきものである。特に限定されるべきものではないが、第1成分であるM単位としてのシロキサン単位が極端に小さい場合にはこのMTQレジンに添加されるオルガノポリシロキサンやシリコーン以外の有機樹脂に対する相溶性、分散性がわるくなるので、このM単位としてのシロキサン単位とQ単位としてのシロキサン単位とのモル比(M/Q)が0.4以上とすることがよく、これはまたM単位に対するQ単位が少なすぎると他のオルガノポリシロキサン、シリコーン以外の有機樹脂との配合物の機械的強度、その他の物性の向上効果がむしろマイナスとなるのでこれは2.0を上限とすることがよい。また、このシリコーン樹脂組成物におけるT単位としてのシロキサン単位の配合割合はこれが1モル%より少ないとシリコーン感圧接着剤に応用した場合、その性能、特に粘着力におい

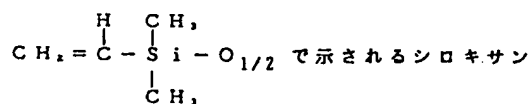
したときにすぐれた接着力を示すし、シリコーンゴムの補強剤として使用したときにもすぐれた補強効果を示し、さらに他の有機樹脂に添加したときにはその成形性、成形物の物性向上に効果を示す。

なお、本発明のシリコーン樹脂組成物は従来公知のMQレジンにT単位としてシロキサン基を導入したものであるが、このT単位のシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンは前記した $R^2bSiO_{2-b}$ で示されるものであるけれども、このオルガノポリシロキサンを脂肪族不飽和基、例えば



基を含有するものとしてこのMTQレジンを有機過酸化物を触媒として加硫させると、 $CH_2=CH-$ の2重結合部とシリコーンゴムの有機基との架橋度がさらに増加するので補強性が向上し、これをシリコーン感圧接着剤として使用するとき

には凝集力がよくなり、体質改善の効果がさらに増加するし、これにオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金またはパラジウム系の触媒を配合すると、その2重結合部とけい素原子に結合した水素原子との付加反応によってその諸物性が向上するという有利性が与えられる。また、従来公知のMQレジンについてはこのM単位として式



と  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  で示されるオルガノシロキサンを使用して分子鎖末端にビニル基を導入したものも知られていて、このジメチルビニルシロキサン単位の原料としては高価なテトラメチルジビニルジシロキサン、ジメチルビニルアルコキシシラン、ジメチルビニルクロロシランが使用されているために、このMQレジンは高価なものとなり、したがってその応用範囲も限定されていたのであるが、本発明のシリコーン樹脂組成物はこのMTQレジンを作るときのT単位をシロキサン単位として安価なビニルトリクロロシラン、ビニル

トリアルコキシシランなどを使用することができるので、これを安価に得ることができ、したがって今までに限定されていた応用範囲外にも広く使用できるという有利性が与えられる。

本発明のシリコーン樹脂組成物は上記したように前記した第1～第3成分の共重合体からなるものとされるが、このものの製造は例えば下記の方法で行なえばよい。すなわち、この製造方法における第1成分を構成すべきシロキサン単位としては構成材として一般式  $\text{R}^1_a\text{Si}(\text{OR}^2)_{3-a}$  で示され、 $\text{R}^1$ 、 $a$  は前記の通りであり、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であるトリオルガノシラノール、トリオルガノアルコキシシランおよび/または一般式  $(\text{R}^1_a\text{Si})_n\text{O}_{n-a}$  で示され、 $\text{R}^1$ 、 $a$  は前記の通りであるヘキサオルガノジシロキサン、具体的にはトリメチルシラノール、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルシラノール、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、

ヘキサイソプロピルジシロキサンおよびこれらの混合物を使用すればよい。

つぎに、この第2成分としてのQ単位であるシロキサン単位構成材は一般式  $\text{Si}(\text{OR}^3)_4$  で示され、 $\text{R}^3$  は炭素数1～5のアルキル基であるアルキルシリケート、例えばメチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケートおよび/またはこれらの部分加水分解縮合物とすればよい。

また、この第3成分としてのT単位のシロキサン単位構成材は一般式  $\text{R}^4_b\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-b}$  で示され、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $b$  は前記の通りのものであるオルガノトリアルコキシシラン、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、

フェニルトリメトキシシランなど、またはこれらの部分加水分解縮合物が例示されるが、この第3成分についてはこのシロキサン単位がその30モル%以上が炭素数2以上の1価炭化水素基であることが必要とされるのでこれは上記のものから適宜選択組合せて使用することが必要とされる。

本発明のシリコーン樹脂組成物は上記した第1～第3成分を構成するためのオルガノシランおよび/またはオルガノシロキサンを混合し、共加水分解、重縮合させることによって得られることができるが、これらの配合比は目的とするシリコーン樹脂組成物中における第1～第3成分の配合比となるように配合すればよく、したがって前記したようにM/Q(モル比)が0.4～2.0でT単位が1～20モル%となるようにすればよい。しかし、これらの各成分を混合し、これを従来公知の加水分解、重縮合方法、例えば必要に応じ添加されるアルキルアルコールの存在下に無硫酸と必要量の水を添加して加水分解し、中和水洗する方法で加水分解、重縮合させると、得られるMTQ



レジンとは他のオルガノポリシロキサン、シリコン以外の有機樹脂との相溶性、分散性のわるいものとなり、これを添加した各樹脂の物性向上をも難しくなるので、この加水分解、重縮合は上記した各成分の混合物に必要な応じアルキルアルコール、芳香族系の溶剤を加え、塩酸、硫酸などの無機酸を添加して十分に攪拌したのち、加水分解に必要な水量を加えて加水分解を行ない、縮合したアルコール類を通常の方法で除去し、非極性の溶媒例えばトルエン、キシレンなどに置換してから酸を中和するために必要とする量以上のアルカリを添加して中和し、ついで温度を上げて過剰に加えたアルカリを溶媒として重縮合させ、つぎにアルカリを中和するのに必要な量以上の酸を加えて中和後、酸性下に温度を20～140℃として過剰に加えた酸を溶媒として再び重縮合を行なったのち、酸分をアルカリで中和するか水洗によって除去して中性にするという方法で行なえばよいが、これはこのアルカリによる重縮合と酸による重縮合の順序を逆にしてもよい。このようにして得ら

れたMTQレジンであるシリコン樹脂組成物は他のオルガノポリシロキサン、シリコン以外の有機樹脂との相溶性、分散性にすぐれているし、これをシリコン感圧接着剤として使用するとすぐれた接着性を示すし、シリコンゴムの補強剤として使用する場合にはすぐれた補強効果を示し、さらにこのものは他種の合成樹脂に添加すればその樹脂の成形性を向上させ、得られる成形品の強度その他の物性を改善するという有利性をもつものとなる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中の部は重量部を、また粘度、比重はいずれも25℃での測定値を示したものであり、参考例にあげたシリコン感圧接着剤の物性は下記の測定方法による測定結果を示したものである。

#### 〔粘着力〕

ステンレス板(SUS27cp、280グリット)の中央に試験片の粘着剤層側を下側にして軽く貼り、この上から厚さ約6mmのゴム層で被覆された重さ2,000±50g、直径80mmの金属

製のローラーを圧着速度300mm/分で1往復させて試験片を圧着し、ついでこの試験片を23±2℃、60±5%RHの恒温恒湿室内に16時間放置したのち、遊びの部分を角度180°に折返し、300mm/分の速度で連続して引き剥がしたときの剥離力で測定した。

#### 〔ボールタック〕

傾斜角30°の斜面で助走距離10mmのところから鋼球(JIS G4805のSUJ2)を転がして、粘着剤層の10mmの範囲内で停止する鋼球の最大の直径のmmで示した(傾斜式ボールタック測定法)。

なお、No32は1インチ、No24は24/32インチであり、測定は23±2℃、60±5%RH恒温恒湿室内で行なわれた。

#### 〔凝集力〕

前記したステンレス板に長さ20mm、巾10mmの面積で試験片を貼付し、荷重1,000±10gを懸垂させ、23±2℃、60±5%RHの恒温恒湿室内に30分間放置したのちのズレ距離を

もって示した。

#### 実施例1

温度計、還流冷却器、攪拌機を取りつけた1ℓの四つ口フラスコにオルソエチルシリケートの部分加水分解縮合物であるエチルポリシケート

(SiO<sub>2</sub>含有量40%) 378g、ヘキサメチルジシロキサン122.5g、ビニルトリメトキシシラン66.3gおよびエタノール20gを仕込み、20℃に保って35%塩酸水10gと水90gを30分間にわたって滴下し、76℃で4時間攪拌して加水分解させたのち、トルエン200gと炭酸水素ナトリウム10gを添加し、加熱によってエタノールをストリップしながらトルエンを追加して不揮発分が60%であるトルエン溶液とした。

ついで過剰に添加した炭酸水素ナトリウムを溶媒として114℃で4時間アルカリ重合させ、冷却後に95%硫酸10gを加えて50℃で4時間酸重合させ、これに炭酸水素ナトリウムを添加して40℃で3時間攪拌して硫酸を中和し、さらに

系内の水分を無水芒硝で脱水したのち通過したところ、不揮発分60.3%、粘度17.2cS、比重1.050、水酸基含有量0.02モル/100gレジンである無色透明なトルエン溶液が得られ、このものは分析の結果、M/Qモル比が0.6でT単位として $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$ を10モル%含有するMTQレジン（以下MTQ-Iと略記する）であることが確認され、このものはトルエンを留去したところ無色透明の固形レジンとなった。

つぎにこのMTQ-I 100部と分子鎖末端が水酸基で封鎖されている平均重合度が4,000であるジメチルポリシロキサン100部とをミキサーで十分混合し、減圧で脱泡したのちガラスシャーレに厚さ8mmとなるように採取し、溶剤を揮発させたあとの混合物の透明性をしらべたところ、このものは完全に透明であり、このMTQ-Iがジオルガノポリシロキサンと相溶性をもつものであることが確認された。

#### 実施例2

実施例1におけるエチルポリシリケート378

リメトキシシラン、エタノールの添加量をヘキサメチルジシロキサン163.3g、ビニルトリメトキシシラン74.6g、エタノール10gとしたほかは実施例1と同様に処理したところ、不揮発分60.8%、粘度11.5cS、比重1.050、水酸基含有量0.02モル/100gレジンである無色透明の60%トルエン溶液が得られ、このものは分析の結果、M/Qモル比が0.85でT単位として $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$ を10モル%含有するMTQレジン（以下MTQ-IIIと略記する）であることが確認され、このものはトルエンを揮発させたところ無色透明の固形レジンとなった。

また、このMTQ-IIIについては実施例1と同様の方法でジメチルポリシロキサンとの相溶性をしらべたところ、このものはすぐれた相溶性を示した。

#### 実施例4

実施例1におけるエチルポリシリケート378gに対するヘキサメチルジシロキサン、ビニルト

gに対するヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメトキシシラン、エタノールの添加量をヘキサメチルジシロキサン153g、ビニルトリメトキシシラン73.1g、エタノール15gとしたほかは実施例1と同様に処理したところ、不揮発分60.0%粘度11.8cS、比重1.051、水酸基含有量0.03モル/100gレジンである無色透明の60%トルエン溶液が得られ、このものは分析の結果、M/Qモル比が0.75でT単位として $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$ を10モル%含有するMTQレジン（以下MTQ-IIと略記する）であることが確認され、このものはトルエンを揮発させたところ無色透明の固形レジンとなった。

また、このMTQ-IIについてはこれを実施例1と同様にジメチルポリシロキサンと混合したところ、このものはジメチルシロキサンとの相溶性のすぐれたものであることが確認された。

#### 実施例3

実施例1におけるエチルポリシリケート378gに対するヘキサメチルジシロキサン、ビニルト

リメトキシシラン、エタノールの添加量をヘキサメチルジシロキサン204.1g、ビニルトリメトキシシラン82.9g、エタノール10gとしたほかは実施例1と同様に処理したところ、不揮発分59.8%、粘度10.2cS、比重1.051、水酸基含有量0.02モル/100gレジンである無色透明の60%トルエン溶液が得られ、このものは分析の結果、M/Qモル比が1.00でT単位として $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$ を10モル%含有するMTQレジン（以下MTQ-IVと略記する）であることが確認され、このものはトルエンを揮発させたところ無色透明でやゝ粘着性を帯びた固形レジンとなった。

また、このMTQ-IVについては実施例1と同じ方法でジメチルポリシロキサンとの相溶性をしらべたところ、すぐれた相溶性を示した。

#### 実施例5

実施例1におけるエチルポリシリケート378gに対するヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメトキシシラン、エタノールの添加量をヘキサ

メチルジシロキサン 224.5 g、ビニルトルメトキシシラン 87 g、エタノール 10 g としたほかは実施例 1 と同様に処理したところ、不揮発分 61.9%、粘度 9.8 cS、比重 1.052、水酸基含有量 0.03 モル/100 g レジンである無色透明の 60% トルエン溶液が得られ、このものは分析の結果、M/Q モル比が 1.10 で T 単位として  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$  を 10 モル% 含有する MTQ レジン（以下 MT-V と略記する）であることが確認され、このものはトルエンを揮発させたところ無色透明の粘稠な固溶体レジンとなった。

また、この MTQ-V については実施例 1 と同じ方法でジメチルポリシロキサンとの相溶性をしらべたところ、すぐれた相溶性を示した。

#### 実施例 6～9

温度計、還流冷却器、攪拌機を取りつけた 1 l の四ツ口フラスコに、オルソメチルシリケートの部分加水分解結合物であるメチルポリシリケート ( $\text{SiO}_2$  含有量 51%) とヘキサメチルジシロ

キサンおよびイソブチルトリメトキシシランを第 1 表に示した配合割合で添加し、さらにイソプロピルアルコール 20 g を添加し、系内の温度を 40℃ に保ち、こゝに 35% 塩酸水 5 g と第 1 表に示した量の水を滴下して加水分解させ、70℃ で 3 時間熟成させたのち、水 100 g、トルエン 200 g を加えてトルエン樹脂層とメタノール・イソプロピルアルコール・水・塩酸層に分液分離し、トルエン樹脂層にトルエンを加えてその不揮発分を 60% とし、炭酸水素ナトリウム 2 g を添加してから 114℃ で 4 時間アルカリ重合を行ない、ついで 35% 塩酸水を 8 g 添加して 90℃ で 6 時間酸重合を行なわせ、水洗して塩酸分を除去してから無水芒硝で脱水して不揮発分を 60% に調整したところ、無色透明な液体が得られた。これらは第 2 表に示したとおりの性状を示した。

なお、こゝに得られた組成物はいずれも MTQ レジンであるが、これらについては実施例 1 と同じ方法でジメチルポリシロキサンとの相溶性をしらべたところ、いずれもすぐれた相溶性を示した。

第 1 表

項目 例No	M/Q モル比	メチルポリ シリケート (g)	ヘキサメチ ルジシロキ サン(g)	T単位 モル%	イソブチル トリメトキ シラン(g)	加水分解用 水添加量 (g)
実施例6	0.8	310	170.7	2	17.2	125
" 7	0.8	310	170.7	5	44.4	134
" 8	0.8	310	170.7	10	93.8	146
" 9	0.8	310	170.7	15	149.0	165

第 2 表

項目 例No	外観	不揮発分 (%)	粘度 (cS)	比重	水酸基量 (モル/100gレジン)
実施例6	無色透明	60.5	9.8	1.055	0.04
" 7	"	59.8	10.2	1.056	0.03
" 8	"	59.2	13.0	1.055	0.02
" 9	"	59.5	18.5	1.057	0.03

#### 実施例 10～13

温度計、還流冷却器、攪拌機を取りつけた 1 l の四ツ口フラスコに、オルソメチルシリケートの部分加水分解結合物であるメチルポリシリケート ( $\text{SiO}_2$  含有量 51%) とヘキサメチルジシロキサン、メチルトリメトキシシランおよびイソブチルトリメトキシシランを第 3 表に示した配合割合で添加し、さらにイソプロピルアルコール 20 g を添加し、系内の温度を 10℃ に保ち、こゝに 35% 塩酸水 5 g と第 1 表に示した量の水を滴下して加水分解させ、70℃ で 3 時間熟成させたのち、水 100 g、トルエン 200 g を加えてトルエン樹脂層とメタノール・イソプロピルアルコール・水・塩酸層に分液分離し、トルエン樹脂層にトルエンを加えてその不揮発分を 60% とし、炭酸水素ナトリウム 2 g を添加してから 114℃ で 4 時間アルカリ重合を行ない、ついで 35% 塩酸水を 8 g 添加して 90℃ で 6 時間酸重合を行なわせ、水洗して塩酸分を除去してから無水芒硝で脱水して不揮発分を 60% に調整したところ、無色

透明な液体が得られ、これらは第4表に示したとおりの性状を示した。

なお、こゝに得られた組成物はいずれもMTQレジンであるが、これらについて実施例1と同じ方法でジメチルポリシロキサンとの相溶性をしらべたところ、これらはいずれもすぐれた相溶性を示した。

第 3 表

項目	M/Q モル比	メチルポリ シリケート (g)	ヘキサメチル ジシロキサン (g)	メチルトリメ トキシシラン T単位 モル%	C <sub>6</sub> /T モル%	メチルトリメ トキシシラン (g)	イソブチルト リメトキシシ ラン (g)	加水分解用 水添加量 (g)
実施例10	0.8	310	170.7	2	70	3.9	12.0	125
" 11	0.8	310	170.7	5	55	15.3	24.4	134
" 12	0.8	310	170.7	10	65	25.1	61.0	146
" 13	0.8	310	170.7	15	85	17.1	126.6	165

第 4 表

項目	外観	不揮発分 (g)	粘度 (cS)	比重	水酸基量 (モル/100gレジン)
実施例10	無色透明	60.3	10.8	1.056	0.03
" 11	"	60.5	11.9	1.056	0.03
" 12	"	59.7	14.6	1.055	0.03
" 13	"	59.8	19.3	1.055	0.02

#### 実施例14～17

メチルポリシリケート、ヘキサメチルジシロキサン、メチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシランの配合割合および加水分解用水の添加量を実施例10～13における第3表と同一にし、実施例10～13と同じ方法で加水分解し、熟成し、トルエンを添加して得たトルエン樹脂層に、35%塩酸水5.5gを添加し90℃で6時間酸重合を行なわせたのち、50℃まで冷却してから炭酸水素ナトリウム6.5を徐々に添加して中和し、ついで過剰の炭酸水素ナトリウムを硫酸として115℃でアルカリ重合を4時間行なわせ、35%塩酸水3.7gを含む水100gを60℃に冷却してから徐々に加え80℃に1時間加熱して中和し、水洗して余分の塩酸分と生成した塩酸ナトリウム分を除去したのち、無水芒硝で脱水し、トルエンを添加して濾過して不揮発分が60%となるように調整してMTQレジンを作ったところ、このものは第5表に示したとおりの結果を示した。

なお、こゝに得られたMTQレジンについては実施例1と同じ方法でジメチルポリシロキサンとの相溶性をしらべたところ、これらはいずれもすぐれた相溶性を示した。

第 5 表

項目	外観	不揮発分 (%)	粘度 (cS)	比重	水酸基量 (モル/100gレジン)
実施例14	無色透明	60.5	10.1	1.056	0.03
" 15	"	59.8	11.3	1.055	0.02
" 16	"	59.6	14.7	1.055	0.02
" 17	"	60.2	19.8	1.056	0.03

#### 比較例

温度計、還流冷却器、攪拌機を取りつけた1ℓの四ツ口フラスコに、実施例1で使用したエチルシリケート378g、ヘキサメチルジシロキサン153gおよびエタノール15gを仕込み、こゝに35%塩酸水10gと水90gを滴下して加水

分層させ、76℃で4時間熟成してからトルエン203gを加えて溶解し、水洗を数回行なって塩酸分を除去し、無水芒硝で脱水し、過したところ、無色透明で不揮発分60.1%、粘度4.3cS、比重1.050、水酸基量1.8モル/100gレジジンである液体が得られたが、このものは分析の結果、M/Qモル比が0.75であるMQレジジンであることが確認されたが、このもののジメチルポリシロキサンとの相溶性を実施例1と同じ方法でしらべたところ、この混合物は微白濁の様相を生じていたので、ジメチルポリシロキサンとの相溶性がよくないものであることが判った。

#### 参考例1

実施例3で得られたMTQ-Ⅲの固形分125部に分子鎖両末端が水酸基で封鎖された、平均重合度が6,500であるジメチルポリシロキサン生ゴム100部を添加し、トルエンを加えて固形分が60%になるようにうすめ、10時間にわたり、温度を100℃に保って攪拌を行ない、シリコーン感圧接着剤を製造したところ、このものは

に併記したとおりの結果が得られた。

しかし、比較のために上記で使ったMTQ-Ⅲの代わりに、M/Qモル比が0.8で有極基がメチル基であり、不揮発分が60.5%、粘度が9.3cS、水酸基含有量が0.04モル/100gレジジンであるMQレジジンを使用して上記と同じ方法でシリコーン感圧接着剤を作ったところ、このものは不揮発分60.4%、粘度102,000cSの無色透明で粘稠なトルエン溶液であったが、このものを上記と同じように過酸化ベンゾイルで加硫したのちポリイミドフィルムに塗布し、風乾し焼き付けたものの粘着力、ボールタック、凝集力は第6表に併記したとおりであった。

第 6 表

レジジン 種類	試験片	粘着力 (g/25mm)	ボールタック (N)	凝集力 (mm)
MTQ-Ⅲ	過酸化ベン ゾイル処理	780	32<	0.03
"	付加反応 処理	740	32<	0.08
MQ	過酸化ベン ゾイル処理	720	32<	0.10

無色透明で不揮発分60.1%、粘度136,000cSの物性を示した。

ついでこのシリコーン感圧接着剤100部に過酸化ベンゾイル2部とトルエン50部を添加してよく攪拌して得た試料を巾25mm、厚さ0.025mmのポリイミドフィルムにアプリケーターを用いて40mmの厚さに塗布し、5分間風乾後に180℃で3分間焼き付けて試験片を作り、これについての粘着力、ボールタック、凝集力を測定したところ第6表に示したとおりの結果が得られた。

また、このシリコーン感圧接着剤100部にけい素原子に結合した水素原子を20モル%含有する粘度が55cSのメチルヒドロジェンポリシロキサン5部と付加反応用触媒としての白金触媒を白金量で30ppmおよびトルエン50部を添加してよく攪拌して得た試料を上記と同様のポリイミドフィルムにアプリケーターを用いて厚さ40mmに塗布し、5分間風乾後に100℃で5分間加硫して試験片を作り、これについての粘着力、ボールタック、凝集力を測定したところ、第6表

#### 参考例2

実施例2で得られたMTQレジジン(MTQ-Ⅱ)と比較例1で得られたMQレジジンの各々100部に、両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖され、主鎖のけい素原子に結合したビニル基が1分子中に平均2ヶ結合された平均重合度が1,000の直鎖状のビニル基含有ジメチルポリシロキサン100部を各々に混合し、溶剤であるトルエンをストリップしたものに、両末端がヒドロジェンメチルシリル基で封鎖され、主鎖のけい素原子に結合した水素原子が1分子中に平均20ヶ含有されている直鎖状のヒドロジェンメチルポリシロキサンを35部づつ混合し、さらに白金触媒を白金量として混合物に対して30ppm加えて混合し、減圧脱泡してから100℃で2時間硬化させて、厚さ1mmのゴムシートを作った。ついで、このシートを所定のサイズに切断して引張り試験を行なった結果、MTQ-Ⅱを配合したゴムシートは引張り強度が35kg/cm<sup>2</sup>で透明なゴムシートであった。

しかし、比較例1で作ったMQレジンを配合したものは引張り強度が20 kg/cm<sup>2</sup>で乳白色の不透明なゴムシートであり、このことからMTQ-IIはシリコーンゴムの補強剤として優れた性能を示すものであることが確認された。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 井理士 山 本 亮

" " 荒 井 鐘

